

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИКАРБОНАТА В ПЛАЗМЕ АРГОНА И ЕГО СМЕСЯХ С КИСЛОРОДОМ

Т.Г. Шикова, С.А. Смирнов, А.И. Артюхов

Татьяна Григорьевна Шикова*, Сергей Александрович Смирнов, Алексей Иванович Артюхов
Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: shikova@isuct.ru*

В работе приводятся результаты экспериментальных исследований процессов деструкции и изменения состава поверхностного слоя пленки поликарбоната (ПК) марки Lexan 8010 при обработке в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока в аргоне, кислороде и их смесях. Измерены скорости убыли массы образцов в зависимости от параметров разряда и состава плазмообразующего газа, проанализированы ИК спектры НПВО пленок полимера после воздействия плазмы. Показано, что наиболее заметные изменения в скорости деструкции образца и химическом составе поверхностного слоя происходят при содержании кислорода в смеси до 20%. При дальнейшем увеличении содержания O₂ в плазмообразующей смеси изменения незначительны. Основными газообразными продуктами деструкции ПК в плазме смеси аргон-кислород являются H₂, CO и H₂O. В первую секунду после включения разряда с максимальной скоростью выделяются молекулы H₂ и с меньшей скоростью CO. Образование молекул окиси углерода и водорода происходит без непосредственного участия кислорода под действием активных частиц плазмы аргона без участия активного кислорода. Воздействие плазмы аргона приводит к росту содержания кислорода на поверхности образца. При этом наблюдается разрушение связей C–O, O–C(=O)–O, являющихся частью структуры элементарного звена поликарбоната, и образование новых кислородсодержащих связей. Травление полимера активными частицами плазмы приводит к изменению микрорельефа поверхности образца. Изменение шероховатости, рост концентрации полярных функциональных групп приводит к увеличению смачиваемости поверхности пленки ПК. Проведено обсуждение возможных механизмов процессов, позволяющее описать наблюдаемые результаты.

Ключевые слова: плазма, аргон, кислород, масс-спектрометрия, кинетика, газообразные продукты, поликарбонат, РФЭС, АСМ

KINETIC FEATURES OF PLASMA-CHEMICAL MODIFICATION OF POLYCARBONATE IN PLASMA IN ARGON - OXYGEN MIXTURE

T.G. Shikova, S.A. Smirnov, A.I. Artyuhov

Tatyana G. Shikova*, Sergey A. Smirnov, Alexey I. Artyuhov
Department of Electronic Devices and Materials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Shere-metevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: shikova@isuct.ru*

This paper presents the results of experimental study of the processes of destruction and changes in the composition of the surface layer of a Lexan 8010 polycarbonate (PC) film during treatment in a positive column of a DC glow discharge in argon, oxygen, and their mixtures. The mass loss rates of the polymer samples were measured depending on the parameters of the discharge and the composition of the plasma-forming gas. The IR spectra of the polymer films after plasma exposure were analyzed. It was shown that the most noticeable changes in the sample destruction rate and the chemical composition of the surface layer occur when the oxygen content in the mixture is up to 20%. With a further increase in the O₂ content in the plasma-forming mixture,

the changes are insignificant. The main gaseous products of PC destruction in the plasma of an argon-oxygen mixture are H₂, CO, and H₂O molecules. In the first second after the discharge is turned on, H₂ molecules are released at maximum rate and at a lower CO rate. The formation of carbon monoxide and hydrogen molecules occurs without the direct participation of oxygen under the action of active particles of argon plasma without the participation of active oxygen. Exposure to argon plasma leads to an increase in the oxygen content on the sample surface. In this case, the destruction of C–O, O–C(=O)–O bonds, which are part of the structure of the polycarbonate elementary unit, and the formation of new oxygen-containing bonds are observed. Etching of the polymer with active plasma particles leads to a change in the micro relief of the sample surface. A change in roughness and an increase in the concentration of polar functional groups increases the wettability of the PC film surface. A discussion of the possible mechanisms of the processes is made, which allows us to describe the observed results.

Key words: low-temperature plasma, argon, oxygen, mass-spectrometry, kinetics, gas products, polycarbonate, XPS, AFM

Для цитирования:

Шикова Т.Г., Смирнов С.А., Артюхов А.И. Кинетические закономерности плазмохимического модифицирования поликарбоната в плазме аргона и его смесях с кислородом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 11. С. 27–34

For citation:

Shikova T.G., Smirnov S.A., Artyuhov A.I. Kinetic features of plasma-chemical modification of polycarbonate in plasma in argon - oxygen mixture. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 11. P. 27–34

ВВЕДЕНИЕ

Неравновесная плазма является эффективным инструментом модифицирования свойств поверхности синтетических и натуральных полимерных материалов [1-6]. Поверхностные свойства полимеров изменяются из-за образования в тонком приповерхностном слое новых функциональных групп и радикалов, образующихся под действием активных частиц плазмы [7-10]. Кроме этого, разрушаются собственные функциональные группы полимеров, что сопровождается выделением газообразных продуктов и убылью массы образца [11-14]. Регулировать соотношение скоростей образования и разрушения различных функциональных групп полимера можно, изменяя соотношение потоков различных активных частиц плазмы на поверхность [15]. Для плазмохимии характерно использование смесей газов, одним из компонентов которых является инертный газ. Это позволяет повысить скорости образования отдельных активных компонентов плазмы [8, 9]. Естественно ожидать, что обработка полимеров в плазме инертных газов при пониженном давлении будет сопровождаться эффектами модифицирования и незначительными скоростями травления полимеров [10]. Появление в смеси кислорода должно сильно сказываться на свойствах плазмы и на составе активных частиц. Более того, можно ожидать изменения самого характера модифицирования поверхности полимера.

Цель данной работы – исследование деградации и модифицирования пленок поликарбоната при действии плазмы пониженного давления в аргоне и его смесях с кислородом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Образцы пленки поликарбоната (ПК) марки Lexan 8010 толщиной 250 мкм и площадью 19 см² размещали по образующей на термостатируемой стенке цилиндрического стеклянного реактора диаметром 3 см в зоне положительного столба. Детально экспериментальная установка описана в [2, 16]. Плазмообразующий газ готовили в емкости смешением аргона и кислорода, соотношение которых контролировали непосредственно в реакторе по данным масс-спектральных измерений без зажигания разряда. Необходимо отметить, что при наличии плазмы и отсутствии полимера в реакторе состав газовой фазы изменялся из-за неизбежных десорбционных процессов с поверхности реактора и его электродов. В чистом аргоне без зажигания разряда содержание кислорода не превышало 0,1%, а после зажигания разряда появлялись примеси кислорода и паров воды с суммарным содержанием до 0,3%. При обработке полимера парциальное давление паров воды увеличивается, а кислорода – уменьшается, что говорит о его расходовании. Давление плазмообразующего газа составляло 100 Па, ток разряда был 80 мА, линейная скорость потока газа составляла 30 см/с. При измерении скорости травления полимера давление газа изменяли от 50

до 300 Па. Температуру полимера определяли остеклованной медь – константановой термопарой. Состав газообразных продуктов травления, скорость их образования и расходования реагентов анализировали на масс-спектрометре ИПДО-2А по методикам, изложенным в [2, 13]. Убыль массы образцов определяли периодическим взвешиванием на аналитических весах марки WA-34. Топологию поверхности исследовали методом атомно-силовой микроскопии с помощью микроскопа Solver-P47Pro при сканировании в полуконтактном режиме. Углы смачивания поверхности водой и глицерином определяли по фотографиям капель. Химический состав поверхностного слоя исследовали методом Фурье-ИК-спектроскопии НПВО. Использовали спектрофотометр фирмы “Nicolet” типа “Avatar-360”. Элементом НПВО служил кристалл селенида цинка, угол падения луча 42°, с однократным отражением, применяли режим накопления сигнала по результатам 32 сканирований, разрешение составляло 2 см⁻¹. Химический состав поверхности поликарбоната определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Фотоэлектронные спектры были получены с предварительно дегазированных в вакууме образцов с помощью модернизированного электронного спектрометра ЭС – 2403 СКБ АП РАН, оснащенного анализатором энергии РНОIBOS 100-5MCD (производство Specs GmbH, Германия) и рентгеновским источником MgK_α/AlK_α XR-50 (производство Specs GmbH, Германия). Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое излучение MgK_α мощностью 250 Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Периодические измерения массы образцов до и после обработки в плазме показали, что скорость травления ПК в плазме аргона очень низкая, изменение массы полимера находится на уровне чувствительности аналитических весов. Добавление к аргону кислорода приводит к значительному увеличению скорости деструкции образца (рис. 1). Зависимость проходит через экстремум при концентрации кислорода около 10%. При дальнейшем увеличении содержания кислорода в смеси скорость убыли массы падает и слабо зависит от состава газа.

При обработке полимера в плазме аргона скорость травления растет с увеличением тока разряда. Максимальная скорость убыли массы ПК наблюдается при давлении аргона 50 Па. С ростом давления газа до 100 Па скорость деструкции значительно снижается, и дальнейший рост давления плазмообразующего газа мало влияет на скорость травления полимера.

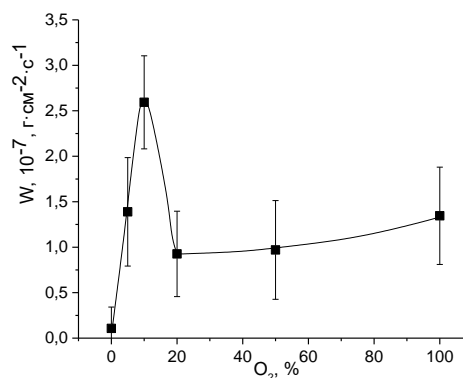


Рис. 1. Зависимость скорости убыли массы ПК от состава плазмообразующего газа. Давление газа 100 Па, ток разряда 80 мА, температура полимера 357±5 К

Fig. 1. Mass lost rate of PC in argon-oxygen mixture at a discharge current of 80 mA, pressure 100 Pa and sample temperature 357±5 K

Масс-спектральные исследования показали, что при включении разряда в условно чистом аргоне наблюдается выделение газообразных продуктов деструкции ПК – молекул H₂, CO, H₂O и поглощение кислорода (рис. 2).

В первую секунду после включения разряда с максимальной скоростью выделяются молекулы H₂ и с меньшей скоростью – молекулы CO. При этом расходования окислителя еще не происходит, то есть образование молекул окиси углерода и водорода происходит без непосредственного участия кислорода. В этом случае образование молекул CO возможно только при распаде карбонатного мостика, являющегося частью элементарного звена полимера. Выделение H₂ может происходить путем отрыва атома водорода в метильной группе. Разрушение связей -O-(C=O)-O- и C-H в CH₃-группе происходит под действием активных частиц плазмы аргона без участия активного кислорода.

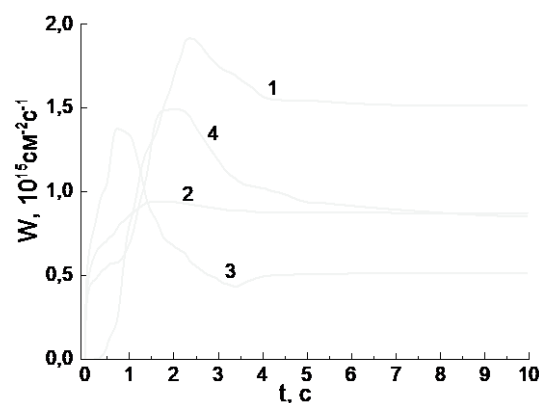


Рис. 2. Скорости образования газообразных продуктов CO (2), H₂ (3), H₂O (4) и расходования кислорода (1) при обработке ПК в плазме аргона. Давление газа 100 Па, ток разряда 80 мА, температура полимера 357±5 К

Fig. 2. Evolution rates of gas products: 2 – CO, 3 – H₂, 4 – H₂O, oxygen consumption (1) at the treatment of PC in argon plasma. Discharge current is 80 mA, pressure is 100 Pa

Основными активными агентами плазмы чистого аргона, способными инициировать деградацию и модифицирование полимеров, являются кванты УФ излучения с длиной волны 104,8 и 106,7 нм, обусловленные излучательными переходами $Ar(4s^1P_1) \rightarrow hv + Ar$ и $Ar(4s^3P_1) \rightarrow hv + Ar$, метастабильные возбужденные атомы аргона, которые дезактивируются на поверхности, и положительные ионы аргона.

Оценки плотностей потоков этих активных частиц на стенку реактора приведены в работе [17]. Плотности потоков УФ-квантов на стенку реактора и метастабильных атомов Ar^* могут обеспечить наблюдаемые скорости образования газообразных продуктов, в то время как экспериментально найденные плотности потока положительных ионов на стенку примерно на два порядка ниже. Возможность участия квантов УФ излучения и метастабильных атомов аргона в процессах деградации ПК подтверждается совпадением качественного характера зависимостей потоков этих частиц и скоростей травления полимера от параметров разряда. С ростом тока разряда поток УФ квантов и метастабильных атомов Ar^* растет, а с увеличением давления аргона – падает [17], также изменяются скорости травления полимера в наших экспериментах.

Кислород вступает в реакцию после «активации» поверхности полимера, то есть образования радикальных центров в результате разрыва связей в карбонатном мостике или отрыва водорода в метильной группе. Присоединение кислорода к этим радикалам приводит к образованию новых функциональных групп на поверхности полимера. Сопоставление скоростей расходования окислителя и выделения кислородсодержащих продуктов деградации ПК (молекул CO и H₂O), которые наблюдаются через 10 с после включения разряда, то есть в стационарных условиях травления, показывает, что количество кислорода, поглощаемого из газовой фазы, выше, чем выделяемое с продуктами. Это позволяет предположить, что в плазме условно чистого аргона при наличии следов кислорода про-

цессы окисления доминируют над процессами деградации полимера.

Анализ химического состава поверхности ПК после обработки в плазме подтверждает высказанное предположение. Исследование пленок полимера методом РФЭС показывает, что воздействие плазмы аргона приводит к росту содержания кислорода на поверхности образца (рис. 3, табл. 1). При этом наблюдается разрушение связей C-O, O-C(=O)-O, являющихся частью структуры элементарного звена поликарбоната, и образование новых кислородсодержащих связей.

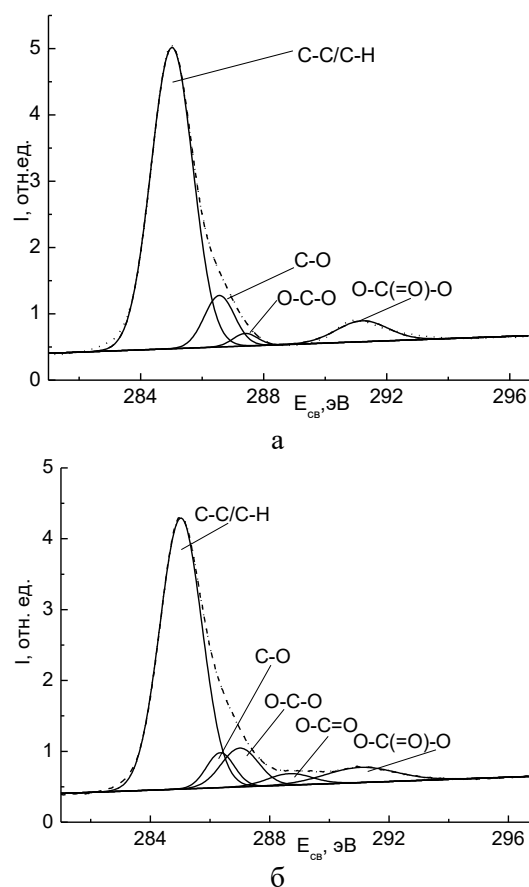


Рис. 3. РФЭС спектры пленки ПК: а) исходный образец, б) обработанный в плазме аргона. Давление газа 100 Па, ток разряда 80 мА, время обработки 300 с
Fig. 3. C1s XPS-spectra: original (untreated) surface of PC films (a); after the treatment with argon plasma (б). Discharge current is 80 mA, pressure is 100 Pa and treatment time is 300 s

Таблица 1

Результаты РФЭС анализа пленки поликарбоната
Table 1. PC films XPS data

Рабочий газ	Концентрация атомов, %			Концентрация функциональных групп, %				
	C	O	N	C-C/C-H	C-O	O-C-O	O-C=O	O-C(=O)-O
Исходный образец	86,3	13,7	-	80,8	10,3	2,1	-	6,8
Ar	80,2	18,1	1,7	74,0	6,6	9,5	3,3	6,7
Ar – O ₂ (90/10%)	74,6	24,2	1,2	65,7	15,7	6,2	1,8	10,6
O ₂	73,1	25,3	1,6	63,7	16,3	7,2	2,7	10,1

Исследование образцов методом ИК-спектроскопии НПВО не противоречит результатам РФЭС (рис. 4). Обработка полимера в плазме аргона приводит к увеличению поглощения в области 3400-3200 см^{-1} , обусловленного валентными колебаниями связи О-Н, и поглощения в области 1750-1680 см^{-1} , обусловленного валентными колебаниями связи С=О в ароматических кислотах, кетонах или альдегидах [18]. Оптическая плотность в области валентных колебаний связи С=О в составе карбонатного мостика (1770 см^{-1}) в результате обработки в плазме аргона уменьшается по сравнению с исходным образцом, что является следствием разрушения этих групп под действием активных факторов плазмы.

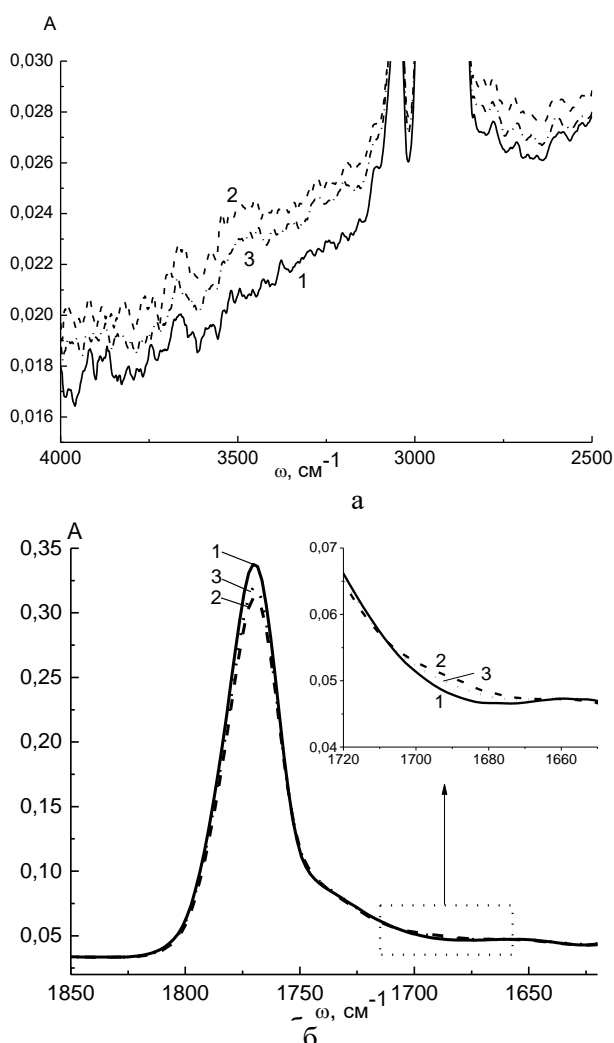


Рис. 4. ИК НПВО спектр ПК в области поглощения связей О-Н (а) и С=О (б): исходный (1), обработанный в аргоде (2), обработанный в плазме смеси Ar/O₂ 80/20 % (3). Давление газа 100 Па, ток разряда 80 мА, время обработки 5 мин
Fig. 4. FTIR spectra of PC films: virgin untreated sample (1) sample after the treatment with argon plasma (2) sample after the treatment with Ar/O₂ 80/20% plasma (3). Discharge current is 80 mA, pressure is 100 Pa and treatment time is 300 s

На рис. 5 приведены результаты измерений оптических плотностей на волновых числах 3220, 1770, 1695 см^{-1} , отнесенные к оптической плотности на волновом числе 1500 см^{-1} , соответствующем максимуму полосы поглощения колебаний связи С-С в ароматическом кольце, и приведенные к необработанному образцу.

При добавлении к аргону кислорода и увеличении его содержания в смеси наблюдается рост концентрации связей С=О в составе карбонатных групп и снижение концентрации карбоксильных, кетонных или альдегидных групп. Концентрация гидроксильных групп на поверхности полимера при обработке в смеси в целом выше, чем в аргоде, но снижается с ростом концентрации кислорода в плазмообразующем газе. Наиболее заметные изменения в составе поверхностного слоя ПК отмечаются при концентрации кислорода в смеси до 20%.

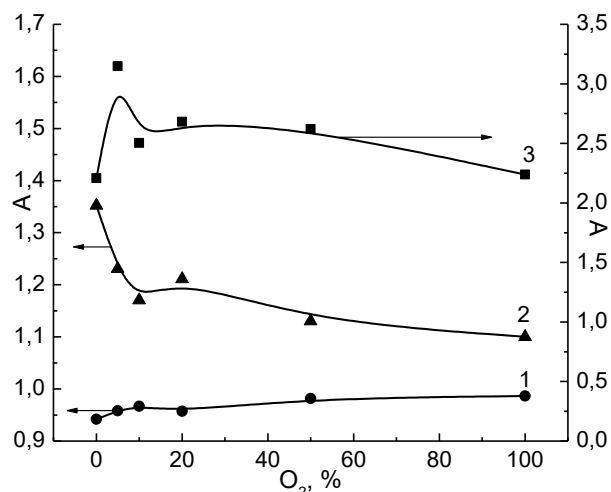


Рис. 5. Зависимость оптической плотности на волновых числах 1770 см^{-1} (1), 1686 см^{-1} (2), 3220 см^{-1} (3) от состава газа. Давление газа 100 Па, ток разряда 80 мА, время обработки 300 с

Fig. 5. Relative absorbance of IR bands of PC treated 5 min in plasma in argon-oxygen mixture at discharge current of 80 mA, pressure 100 Pa and treatment time 300 s

В смеси аргон-кислород к отмеченным выше активным факторам плазмы аргона добавляются новые частицы, способные реагировать с полимером. Это атомы кислорода O(³P) и O(¹D), молекулы O₂(b¹Σ_g⁺) и колебательно возбужденные молекулы O₂(X³Σ_g⁻), ВУФ излучение атомов кислорода.

Данные, приведенные в работе [17], показывают, что практически во всем диапазоне содержания молекулярного кислорода в смеси поток атомов кислорода O(³P) на поверхность является доминирующим по сравнению с потоками всех других активных агентов плазмы. Плотность потока метастабильных возбужденных молекул O₂(b¹Σ_g⁺)

на порядок ниже, чем атомов, но также выше потоков других частиц [17]. В связи с этим можно предположить, что атомы кислорода и молекулы $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ могут инициировать процесс плазмоокислительной деструкции ПК, разрушая связи в карбонатном мостике или отрывая атом водорода от метильной группы. Однако необходимо учитывать, что выделяющаяся при дезактивации метастабильных молекул энергия (0,98 эВ) меньше, чем при рекомбинации атомов (5,1 эВ), а энергии разрыва связи С-О и С-Н составляют 3,25 и 4,28 эВ соответственно.

Состав газообразных продуктов при обработке пленки ПК в плазме смеси Ar – O_2 мы не исследовали. Согласно данным работ [19, 20] при воздействии на полимер той же марки плазмы кислорода при включении разряда в первые секунды происходит выделение молекул СО и H_2 . Авторы предполагают, что инициирование процесса деструкции ПК в плазме кислорода происходит под действием УФ излучения. Можно ожидать, что и в смеси Ar – O_2 УФ кванты играют решающую роль в плазмоллизе полимера.

С ростом концентрации кислорода в смеси поток УФ квантов, излучаемых атомами аргона и кислорода, снижается, а потоки атомов $O(^3P)$ и молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ растут [17]. Сопоставляя качественный характер этих изменений и зависимости концентраций кислородсодержащих групп от состава газа, можно предположить, что, как и в плазме аргона, процесс плазмоокислительной деструкции ПК в смеси аргон – кислород может инициироваться УФ излучением. При добавлении к аргону кислорода и с увеличением его содержания в смеси поток УФ квантов на поверхность образца падает. Это приводит к уменьшению скорости разрушения связей в карбонатном мостике и, соответственно, к более высокой концентрации групп -O-C(=O)-O-, наблюдаемых в ИК и РФЭС спектрах пленок полимера. Снижение скорости инициирования, с другой стороны, приводит к уменьшению концентрации активных радикальных центров, по которым может реагировать активный кислород, в результате чего концентрация связей С=О в карбоксильных кислотах, кетонах или альдегидах, О-Н связей с ростом содержания кислорода в смеси падает.

Результаты расчетов, приведенные в работе [17], показывают, что существует широкая область содержания молекулярного кислорода (от 20 до 100%), где его концентрация практически не влияет на плотность потока атомов, несмотря на то, что содержание кислорода в исходной смеси рас-

тет. Таким же образом ведет себя и плотность потока метастабильных возбужденных молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$. Если эти частицы ответственны за окислительное действие, то можно ожидать, что соответствующие процессы не будут меняться значительно при изменении состава газовой смеси. Наши эксперименты показали, что наиболее заметные изменения в скорости деструкции образца, химическом составе поверхностного слоя происходят при содержании кислорода в смеси до 20%. При дальнейшем увеличении концентрации O_2 изменения незначительны.

Травление полимера активными частицами плазмы приводит к изменению микрорельефа поверхности образца. При обработке ПК в плазме смеси аргон – кислород максимальная шероховатость полимера наблюдается при концентрации кислорода 5%: значение средней шероховатости составляет 4,09 нм (для исходного образца 1,75 нм). С увеличением содержания O_2 шероховатость уменьшается, и для образца, обработанного в смеси с концентрацией кислорода 50%, составляет 2,02 нм. Наблюдаемая тенденция коррелирует с зависимостью скорости травления от состава плазмообразующего газа.

Таблица 2

Смачиваемость и поверхностная энергия пленок поликарбоната до и после обработки в плазме смеси Ar/ O_2

Table 2. Wettability and surface energy for the PC films treated with argon-oxygen plasma

Условия обработки полимера (содержание O_2 в смеси)	θ вода, град	θ глицерин, град	Поверхностная энергия, мДж/м ²		
			σ_d	σ_p	σ
Исходный образец	80 ± 5	73 ± 3	15,7	12,8	28,4
0%	43 ± 4	41 ± 3	19,9	35,7	55,5
5%	43 ± 3	38 ± 4	22,4	34,4	56,8
10%	40 ± 3	35 ± 4	22,5	36,5	59
20%	35 ± 8	30 ± 4	23,4	38,8	62,2
50%	27 ± 3	36 ± 6	15,4	48,6	63,9
100%	24 ± 3	36 ± 2	14,1	51,3	65,4

Примечание: Давление газа 100 Па, ток разряда 80 мА, время обработки 300 с

Note: Pressure is 100 Pa, discharge current is 80 mA, processing time is 300 s

Изменение шероховатости, рост концентрации полярных функциональных групп приводит к увеличению смачиваемости поверхности пленки ПК. С ростом содержания кислорода в плазмообразующей смеси поверхностная энергия полимера увеличивается (табл. 2), что является результатом роста ее полярной составляющей при незначительном изменении дисперсионной.

ВЫВОДЫ

Обработка поликарбоната в плазме смеси аргон-кислород существенно изменяет поверхностные свойства полимера. Наиболее значительные изменения в составе поверхности и смачиваемости образца происходят при содержании кислорода в смеси до 20%. Сопоставление результатов воздействия плазмы на полимер и потоков активных частиц, образующихся в разряде, показывает, что существует не один канал инициирования плазмоокислительной деструкции поликарбоната в смеси аргон-кислород, причем между каналами

должна существовать нелинейная взаимосвязь. Изучение этих каналов является предметом дальнейших исследований.

Исследования проводились при помощи центров коллективного пользования научным оборудованием Ивановского государственного химико-технологического университета и Тверского государственного технического университета.

The studies were carried out with the help of centers for the collective use of scientific equipment of Ivanovo State University of Chemistry and Technology and Tver State Technical University.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука. 2004. 496 с.
2. Рыбкин В.В., Титов В.А. Кинетика и механизмы взаимодействия окислительной плазмы с полимерами. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. VIII-I. Химия низкотемпературной плазмы. М.: Янус-К. 2005. С. 130–170.
3. Максимов А.И. Взаимодействие химически активной плазмы с поверхностями синтетических материалов. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. М.: Наука. Вводный том IV. 2000. 393 с.
4. Khulbe K.C., Feng C., Matsuura T. The art of surface modification of synthetic polymeric membranes. *J. Appl. Polymer Sci.* 2010. V. 115. N 2. P. 855. DOI: 10.1002/app.31108.
5. Morent R., De Geyter N., Vtrshuren J., De Clerck K., Leys C. Non-thermal plasma treatment of textiles. *Surf. Coat. Technol.* 2008. V. 202. N 14. P. 3427 - 3449. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.12.027.
6. Гильман А.Б. Воздействие низкотемпературной плазмы как эффективный метод модификации поверхности полимерных материалов. *ХВЭ.* 2003. Т. 37. № 1. С. 20-26.
7. Akishev Yu., Grushin M., Dyatko N., Kochetov I., Napartovich A., Trushkin N., Tran Minh Duc, Descours S. Studies on cold plasma-polymer surface interaction by example of PP- and PET-films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. N 23. P. 235203. DOI: 10.1088/0022-3727/41/23/235203.
8. Смирнов С.А., Титов В.А., Рыбкин В.В. Влияние гетерогенных процессов на параметры кислородсодержащей плазмы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 12-20.
9. Титов В.А., Рыбкин В.В., Смирнов С.А. Физико-химические процессы в системе неравновесная плазма-полимер. *ХВЭ.* 2009. Т. 43. № 3. С. 218-226.
10. Смирнов С.А., Титов В.А., Рыбкин В.В. Влияние внешних факторов на параметры низкотемпературной плазмы при обработке в ней полимерных материалов. *Рос. хим. ж.* 2013. Т. LVII. № 3. С. 52 - 59.
11. Кувалдина Е.В., Шутов Д.А., Рыбкин В.В., Смирнов С.А. Кинетика образования газообразных продуктов при действии плазмы азот-кислородных смесей на поверхность полипропилена. *ХВЭ.* 2004. Т. 38. № 3. С. 231-233.
12. Титов В.А., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А., Иванов С.А., Рыбкин В.В. Особенности обработки текстильных материалов в плазме воздуха. *ХВЭ.* 2002. Т. 36. № 2. С. 148-152.

REFERENCES

1. Kutepov A.M., Zakharov A.G., Maximov A.I. Vacuum-plasma and plasma-solution modification of polymer materials. M.: Nauka. 2004. 496 p. (in Russian).
2. Rybkin V.V., Titov V.A. Kinetics and mechanisms of interaction of oxidative plasma with polymers. Encyclopedia of low-temperature plasma. V. VIII-I. Chemistry of low-temperature plasma. M.: Janus-K. 2005. P. 130-170 (in Russian).
3. Maximov A.I. Interaction of chemically active plasma with surfaces of synthetic materials. Encyclopedia of low-temperature plasma. Ed. V.E. Fortov. M.: Nauka. 2000. Introductory volume IV. 393 p. (in Russian).
4. Khulbe K.C., Feng C., Matsuura T. The art of surface modification of synthetic polymeric membranes. *J. Appl. Polymer Sci.* 2010. V. 115. N 2. P. 855. DOI: 10.1002/app.31108.
5. Morent R., De Geyter N., Vtrshuren J., De Clerck K., Leys C. Non-thermal plasma treatment of textiles. *Surf. Coat. Technol.* 2008. V. 202. N 14. P. 3427 - 3449. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.12.027.
6. Gilman A.B. Low-temperature plasma treatment as an effective method for surface modification of polymeric materials. *High Energy Chem.* 2003. V. 37. N 1. P. 17 - 23. DOI: 10.1023/A:1021957425359.
7. Akishev Yu., Grushin M., Dyatko N., Kochetov I., Napartovich A., Trushkin N., Tran Minh Duc, Descours S. Studies on cold plasma-polymer surface interaction by example of PP- and PET-films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. N 23. P. 235203. DOI: 10.1088/0022-3727/41/23/235203.
8. Smirnov S.A., Titov V.A., Rybkin V.V. Influence of heterogeneous processes on parameters of oxygen-containing plasma. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol.* 2012. V. 55. N 4. P. 12-20 (in Russian).
9. Titov V.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A. Physicochemical processes in the nonequilibrium plasma-polymer system. *High Energy Chem.* 2009. V. 43. N 3. P. 172-180. DOI: 10.1134/S0018143909030047.
10. Smirnov S.A., Titov V.A., Rybkin V.V. Influence of heterogeneous physicochemical processes on the parameters of low-temperature plasma. *Rus. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. N 5. P. 1260-1269. DOI: 10.1134/S1070363215050436.
11. Kuvaldina E.V., Shutov D.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A. Kinetics of gaseous product formation in the surface treatment of polypropylene with nitrogen-oxygen plasmas. *High Energy Chem.* 2004. V. 38. N 3. P. 200-202. DOI: 10.1023/B:HIEC.0000027660.36827.e1.

13. Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А., Титов В.А., Иванов А.Н. Кинетические закономерности начальных стадий взаимодействия плазмы кислорода с поверхностью полиимида Каптон-Н. *ХВЭ*. 1999. Т. 33. № 6. С. 463 - 466.
14. Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А., Иванов А.Н., Титов В.А. Кинетические закономерности инициирования процессов окислительной деструкции полиэтилентерефталата в плазме кислорода. *ХВЭ*. 2001. Т. 35. № 1. С. 42-45.
15. Максимов А.И., Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В. Влияние химически реагирующих граничных поверхностей на окислительную деструкцию полиимида в неравновесной плазме. *ХВЭ*. 1995. Т. 29. № 1. С. 60-62.
16. Кувалдина Е.В., Любимов В.К., Максимов А.И., Рыбкин В.В. Исследование температурных зависимостей скоростей травления полиимидной пленки в плазме кислорода. *ХВЭ*. 1990. Т. 24. № 5. С. 471-474.
17. Кувалдина Е.В., Шикова Т.Г., Смирнов С.А., Рыбкин В.В. Поверхностное окисление и деструкция полиэтилена в плазме смеси аргон-кислород. *ХВЭ*. 2007. Т.41. №4. С. 330-333.
18. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит-ры. 1963. 590 с.
19. Овцын А.А., Смирнов С.А., Артюхов А.И., Шibaев С.А. Кинетические закономерности плазмохимического травления поликарбоната в плазме кислорода. *ХВЭ*. 2017. Т. 51. № 3. С. 244-247.
20. Шикова Т.Г., Овцын А.А., Смирнов С.А. Кинетические закономерности плазмохимического модифицирования поликарбоната в плазме кислорода. *ХВЭ*. 2019. Т. 53. № 4. С. 320-324.
12. Titov V.A., Kuvaldina E.V., Smirnov S.A., Ivanov A.N., Rybkin V.V. The treatment of textile materials in air plasma. *High Energy Chem.* 2002. V. 36. N 2. P. 121-125. DOI: 10.1023/A:1014671231364.
13. Rybkin V.V., Kuvaldina E.V., Smirnov S.A., Titov V.A., Ivanov A.N. Kinetic features for the initial stages of interaction of oxygen plasma with the Kapton H polyimide surface. *High Energy Chem.* 1999. V. 33. N 6. P. 409-412.
14. Rybkin V.V., Kuvaldina E.V., Ivanov A.N., Smirnov S.A., Titov V.A. Kinetic features of initiation of poly(ethylene terephthalate) oxidative degradation processes in oxygen plasma. *High Energy Chem.* 2001. V. 35. P. 39-42. DOI: 10.1023/A:1026752419864.
15. Maximov A.I., Rybkin V.V., Kuvaldina E.V. The influence of chemically reacting boundary surfaces on the oxidative degradation of polyimide in a non-equilibrium plasma. *High Energy Chem.* 1995. V. 29. N 1. P. 56-59.
16. Kuvaldina E.V., Lyubimov V.K., Maximov A.I., Rybkin V.V. Investigation of temperature dependences of etching rates of a polyimide film in an oxygen plasma. *High Energy Chem.* 1990. V. 24. N 5. P. 460-463.
17. Kuvaldina E.V., Shikova T.G., Smirnov S.A., Rybkin V.V. Surface oxidation and degradation of polyethylene in a mixed argon-oxygen plasma. *High Energy Chem.* 2007. V. 41. N 4. P. 284-287. DOI: 10.1134/S0018143907040121.
18. Bellamy L. Infrared spectra of complex molecules. M.: Izdvo inostr. lit-ry. 1963. 590 p. (in Russian).
19. Ovtyn A.A., Smirnov S.A., Artyukhov A.I., Shibaev S.A. Kinetic features of plasma etching of polycarbonate in oxygen plasma. *High Energy Chem.* 2017. V. 51. P.229-232. DOI: 10.1134/S0018143917030134.
20. Shikova T.G., Ovtyn A.A., Smirnov S.A. Kinetic features of modification of polycarbonate in oxygen plasma. *High Energy Chem.* 2019. V. 53. N 4. P. 326-330. DOI: 10.1134/S0018143919030135.

Поступила в редакцию 04.12.2019
Принята к опубликованию 30.04.2020

Received 04.12.2019
Accepted 30.04.2020